

**Production of e.g. tantalum metal powders, used to manufacture high capacity solid electrolytic condensers, includes oxidising and reducing precursor while maintaining morphology**

**Publication number:** DE10307716

**Publication date:** 2003-09-25

**Inventor:** LOEFFELHOLZ JOSUA (DE); SEYEDA HADY (DE);  
WOLF RUEDIGER (DE); REICHERT KARLHEINZ (DE);  
SCHNITTER CHRISTOPH (DE)

**Applicant:** STARCK H C GMBH (DE)

**Classification:**






**- International:** *B22F9/20; B22F9/22; C01G33/00; C01G35/00;  
C22B5/04; C22B34/24; H01G9/00; H01G9/04;  
B22F9/16; C01G33/00; C01G35/00; C22B5/00;  
C22B34/00; H01G9/00; H01G9/04; (IPC1-7): B22F1/00;  
B22F9/22*

**- european:** H01G9/00M2; B22F9/22; C01G33/00; C01G35/00;  
C22B5/04; C22B34/24; H01G9/052P

**Application number:** DE20031007716 20030224

**Priority number(s):** DE20031007716 20030224; DE20021010876 20020312

**Also published as:**

 US7066979 (B2)  
 US2006219055 (A1)  
 US2003230167 (A1)  
 JP2003277811 (A)  
 GB2390375 (A)

more >>

**Report a data error here**

**Abstract of DE10307716**

A precursor of the desired morphology is made and converted to an oxide. The structure of the oxide is stabilized by temperature treatment. It is then reduced while maintaining the morphology. An Independent claim is included for the metal powder produced as described, a so-called valve metal powder.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 103 07 716 A 1**

51 Int. Cl. 7:  
**B 22 F 1/00**  
B 22 F 9/22

21 Aktenzeichen: 103 07 716.2  
22 Anmeldetag: 24. 2. 2003  
43 Offenlegungstag: 25. 9. 2003

DE 103 07 716 A 1

56 Innere Priorität:  
102 10 876. 5 12. 03. 2002  
71 Anmelder:  
H.C. Starck GmbH, 38642 Goslar, DE

72 Erfinder:  
Löffelholz, Josua, Dipl.-Chem. Dr., 38685  
Langelsheim, DE; Seyeda, Hady, Dipl.-Chem. Dr.,  
38690 Vienenburg, DE; Wolf, Rüdiger, Dipl.-Chem.  
Dr., 38640 Goslar, DE; Reichert, Karlheinz,  
Dipl.-Chem. Dr., 38304 Wolfenbüttel, DE; Schnitter,  
Christoph, Dipl.-Chem. Dr., 31188 Holle, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Ventil-Pulver und Verfahren zu deren Herstellung  
57 Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetallpulvers durch Herstellung eines Precursors gewünschter Morphologie, Überführung des Precursors in ein Oxid des Ventilmetalls, Stabilisierung der Struktur des Oxids durch Temperaturbehandlung und Reduktion des stabilisierten Oxids unter Erhalt der Morphologie. So erhältliche Ventilmetallpulver, insbesondere bestehend aus sphärischen Agglomeraten mit einer mittleren Agglomeratgröße von 10-80 µm, bevorzugt 20-40 µm, und Verwendung dieser Ventilmetallpulver zur Herstellung von Festelektrolytkondensatoren.

DE 103 07 716 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetallpulvers durch Reduktion eines Ventilmetalloxids, so erhältliche Ventilmetallpulver und deren Verwendung zur Herstellung von Festelektrolytkondensatoren.

[0002] Ventilmetalle, besonders die der 4.-6. Nebengruppe des Periodensystems und dort insbesondere Tantal und Niob, sowie deren Legierungen, haben vielfältige Anwendungen. Eine der heutzutage wichtigsten Anwendungen für vorgenannte Metallpulver sind Festelektrolytkondensatoren. Die Herstellung von Ta-Metallpulvern für diese Anwendung erfolgt im allgemeinen durch Na-Reduktion von Kaliumtantalfluorid  $K_2TaF_7$ . In neuerer Zeit wird vermehrt auch die Reduktion der Oxide eingesetzt. Bevorzugt ist hierbei die Reduktion mittels gasförmiger Reduktionsmittel wie  $H_2$ , Alkalimetall oder Erdalkalimetall. Insbesondere Magnesiumdampf hat sich als Reduktionsmittel bewährt (WO 00/67936 A1, WO 00/15555 A1). Diese Verfahren ermöglichen die Herstellung hochwertiger Ventilmetallpulver, insbesondere Tantal- und Niobpulver, deren Legierungen und deren Suboxide. Alle im vorigen beschriebenen Verfahren bevorzugen Oxide in Pulverform, obwohl auch andere Ausgangsmorphologien der zu reduzierenden Ventilmetalloxide oder deren Mischungen beschrieben sind. Die gewünschten physikalischen Eigenschaften und Morphologien der durch die Reduktion erhaltenen Ventilmetallpulver werden durch Variation der Reduktionsbedingungen oder bevorzugt durch Nachbehandlung der aus der Reduktion stammenden Primärpulver eingestellt (z. B. WO 00/67936 A1, S. 9, Zeilen 9 bis 11).

[0003] WO 00/67936 A1 beschreibt auch ein zweistufiges Verfahren zur Reduktion von Niob- und Tantalpentoxid. In der ersten Stufe wird das Pentoxid mit Wasserstoff reduziert und so ein entsprechendes Suboxid hergestellt. Das Suboxid wird anschließend vorzugsweise für 60 bis 360 Minuten bei einer Temperatur von größer  $1000^\circ C$  gesintert, wobei es zur Stabilisierung der Kristallstruktur, d. h. der Primärstruktur des Suboxids kommt. In der zweiten Stufe wird das Suboxid mit Magnesiumdampf zum Metall reduziert. Eine Stabilisierung der Morphologie des Oxids, d. h. auch der Sekundär- und Tertiärstruktur findet nicht statt. Dies wird beispielsweise aus Beispiel 11 ersichtlich, in dem Niobpentoxid mit einer mittleren Korngröße von  $1,7 \mu m$  dem beschriebenen zweistufigen Reduktionsprozess unterzogen wird. Das hergestellte Metallpulver weist einen  $D_{50}$ -Wert, bestimmt mit Mastersizer, von  $160,9 \mu m$  auf, d. h. die mittlere Korngröße und damit auch die Morphologie hat sich drastisch verändert.

[0004] Die gezielte Einstellung von Oxidmorphologien ist hinlänglich bekannt (Heiko Thomas, Matthias Eppe, Michael Fröba, Joe Wong, Armin Reller, J. Mater. Chem., 1988, 8(6), S. 1447-1451 und Lingna Wang, Mamoun Muhammed, J. Mater. Chem., 1999, 9, S. 2871-2878). So sind beispielsweise in DE 39 18 691 A1 bereits Methoden zur Einstellung definierter Primärkorngrößen bei Oxiden des Niobs beschrieben. Ebenso ist die Einstellung definierter Agglomeratformen und -größen bekannt. So sind zum Beispiel Herstellverfahren für oxidische Fasern und daraus hergestellte Gewebe, die Herstellung definierter Agglomerate mit besonderen Eigenschaften wie Porenverteilung (A.D.S. Costa, L.S.M. Traqueia, J.A. Labrincha, J.R. Frade, F.M.B. Marques, Third EURO-CERAMICS V.1, 1993, S. 573-578), Fließfähigkeit oder Pressfähigkeit (T. Moritz, T. Reetz, Third EURO-CERAMICS V.1, 1993, S. 633-638), sowie die Herstellung von Plättchen (Debojit Chakrabarty, Samiran Mahapatra, J. Mater. Chem. 1999, 9, S.

2953-2957) oder sphärischen Partikeln (Hong Yang, Gregory Vovk, Neil Coombs, Igor Sokolov, Geoffrey A. Ozin, J. Mater. Chem., 1998, 8(3), S. 743-750) beschrieben. Viele Metalloxidpulver mit entsprechenden Oxidmorphologien sind sogar kommerziell zu erwerben. Die Anwendungen von Metalloxiden mit solchen definierten Oxidmorphologien sind vielfältig und reichen von Spritzpulvern zur Beschichtung über Pasten bis hin zu Anwendungen in der Nanotechnologie. Die eingesetzten Verfahren zur Herstellung solcher definierter Oxidmorphologien sind ebenso vielfältig. Exemplarisch sei hier die Herstellung von oxidischen Fasern über Sol-Gel-Chemie und anschließendem Verspinnen des Gels erwähnt.

[0005] Eine direkte Beziehung zwischen der Morphologie des eingesetzten Oxids und eines aus der Reduktion resultierenden Ventilmetallpulvers oder dessen Legierungen oder Suboxide ist bislang nicht beschrieben.

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Ventilmetallpulvern mit einer maßgeschneiderten Morphologie durch Reduktion entsprechender Oxide zur Verfügung zu stellen, wobei die gewünschte Morphologie ohne aufwendigen Nachbehandlungsschritt erhalten werden kann.

[0007] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, bei dem die gewünschte Morphologie gezielt in einem Precursor vorgebildet, dieser Precursor in ein strukturstabilisiertes Oxid überführt und durch ein Reduktionsverfahren unter Erhalt der Morphologie in das Metall überführt wird.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetallpulvers enthaltend die Schritte:

- a) Herstellung eines Precursors gewünschter Morphologie,
- b) Überführung des Precursors in ein Oxid des Ventilmetalls,
- c) Stabilisierung der Struktur des Oxids durch Temperaturbehandlung und
- d) Reduktion des stabilisierten Oxids unter Erhalt der Morphologie.

[0009] Die Stabilisierung der Morphologie des Oxids kann gegebenenfalls bereits bei der Überführung des Precursors in das Oxid erfolgen. Dies kann durch eine gezielte Temperaturführung bei der Überführung erreicht werden.

[0010] Weiterhin ist es möglich, dass es sich bei dem Precursor bereits um ein Oxid handelt. In diesem Fall entfällt der Schritt b).

[0011] Die Morphologie der so erhältlichen Ventilmetallpulver zeichnet sich durch eine mehrfach gestaffelte, maßgeschneiderte Struktur mit Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur aus. Die Primärstruktur ist bestimmt durch die Größe der Primärkörner, die während der Reduktion und entsprechenden Nachbehandlungsschritten gebildet werden. Die Sekundärstruktur und die Tertiärstruktur ist bestimmt durch die Morphologie des Precursors. In einem besonderen Fall können durch ein anschließendes Versintern der Primärstruktur des Ventilmetallpulvers auch Ventilmetallpulver erhalten werden, deren Morphologie der Primär- und Sekundärstruktur des Precursors entspricht.

[0012] Die Einstellung der gewünschten Morphologie wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, dass diese zunächst in einem Precursor vorgebildet wird und dieser dann beispielsweise durch Calcinierung in das Oxid überführt wird. Die Überführung in das Oxid kann bereits so durchgeführt werden, dass die Morphologie des Oxids stabilisiert wird. Bevorzugt wird jedoch die Struktur des Oxids durch anschließende Temperaturbehandlung stabilisiert. Dieses so

stabilisierte Oxid wird durch Reduktion unter Erhalt der Morphologie in das Metall umgewandelt.

[0013] Die Temperaturbehandlung zur Stabilisierung des Oxids wird für den Fall, dass ein Tantaloxid eingesetzt wird, vorzugsweise bei einer Temperatur von 1000 bis 1800°C, besonders bevorzugt von 1500 bis 1800°C, insbesondere bevorzugt von 1600 bis 1750°C durchgeführt. Wird ein Nioboxid eingesetzt, so wird die Temperaturbehandlung zur Stabilisierung des Oxids vorzugsweise bei einer Temperatur von 1000 bis 1600°C, besonders bevorzugt von 1350 bis 1550°C, insbesondere bevorzugt von 1400 bis 1500°C durchgeführt.

[0014] Die Temperaturbehandlung zur Stabilisierung wird vorzugsweise in Gegenwart von Luft oder unter Inertgas, beispielsweise unter Stickstoff oder Argon durchgeführt. Im Falle der Stabilisierung von Nioboxid ist es auch möglich in Gegenwart von Wasserstoff zu arbeiten. Handelt es sich bei dem Nioboxid um  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , so kommt es hierbei zu einer Reduktion zu  $\text{NbO}_2$ , so dass in diesem Fall Stabilisierung und Reduktion gekoppelt ablaufen.

[0015] Als Precursor eignen sich Verbindungen, die in das Oxid überführt werden können oder auch das Oxid selbst. Ein Oxid-Precursor wird durch Techniken wie Mahlung, Granulation, Coagglomerierung oder Agglomeriertechniken in die gewünschte Morphologie gebracht. Als Precursoren eignen sich auch Ventilm Metallverbindungen, besonders geeignet sind Hydroxide, metallorganische Verbindungen und Nitrate. Diese können über Fäll- und Kristallisationsprozesse oder aber auch gezielte Fonngebungsprozesse wie Spinnen, Sol-Geltechniken, Weben, Sprühen, Abscheidetechniken auf Oberflächen mit gewünschter Morphologie hergestellt werden. Dieser Precursor wird beispielsweise durch Calcinierung unter Erhalt der Morphologie in das gewünschte Oxid überführt. Zum Erhalt der Morphologie im Metall wird erfindungsgemäß das Oxid entweder gezielt bei dessen Herstellung oder bevorzugt durch eine thermische Nachbehandlung stabilisiert. Nach der Herstellung des Oxids mit stabiler Struktur wird dieses zum Metall reduziert. Als Reduktionsmethode dient hierbei bevorzugt die Magnesiumdampfreaktion.

[0016] Die Erfindung ermöglicht das Einstellen der in den Ventilm Metallpulvern benötigten Eigenschaften über einen Precursor direkt im Oxid und erlaubt so die Herstellung von Ventilm Metallpulvern für verschiedene Anwendungen, wie z. B. Spritzpulver, Sinterpulver oder bevorzugt Pulver für die Herstellung von Festelektrolytkondensatoren.

[0017] Bei den zur Herstellung von Festelektrolytkondensatoren benötigten Ventilm Metallpulvern, insbesondere Tantal- und Niobpulvern, sowie deren Legierungen oder Suboxiden, gibt es vielfältige Anforderungen. Solche Pulver müssen beispielsweise Oberflächen von  $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$  bis hin zu  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  zur Erreichung der benötigten Kapazitäten aufweisen. Weiterhin ist ein gutes Formier- und Imprägnierverhalten gefordert, welches eine definierte Partikel- und Porengrößenverteilung voraussetzt. Außerdem sind Verluste (Restströme) im Festelektrolytkondensator möglichst klein zu halten, was eine hohe Reinheit und eine akkurate Kontrolle von Verunreinigungen und Dotierungen verlangt. Zusätzlich muss die automatische Verarbeitung möglich sein. Dies erfordert gute Fließ- und Pressfähigkeit der Pulver.

[0018] Im Zuge der Miniaturisierung elektronischer Bauelemente werden auch die dazu notwendigen, passiven Komponenten immer kleiner. Allerdings soll ihre Leistung erhalten bleiben oder sogar noch gesteigert werden. Im Falle der Festelektrolytkondensatoren aus Ventilm Metallpulvern oder deren Suboxiden wird dies durch Verkleinerung der Primärstruktur und damit verbunden durch Erhöhung der Oberfläche der Pulver zur Erreichung der benötigten Kapazitäten erzielt.

Letztgenannte Eigenschaft bedingt in der Regel eine deutliche Verschlechterung der Fließfähigkeit und der Homogenität in der gepressten Anode. Durch aufwendige Nachbehandlung wird versucht, die Sekundärstruktur und Tertiärstruktur so zu modifizieren, dass die Fließfähigkeit erhöht wird. Dadurch bilden sich Agglomerate, welche in der Größenordnung von  $100 \mu\text{m}$  liegen und deren mittlere Größe stark schwankt. Der Nachteil solcher Pulver ist, dass beim Pressen von Anodenkörpern ungleichmäßige Packungsdichten erhalten werden.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, beispielsweise deutlich kleinere, sphärische Agglomerate mit sehr enger Korngrößenverteilung (bestimmt mittels MasterSizer, ASTM B 822), also mit sehr homogener Tertiärstruktur, im Oxid vorzubilden und unter Erhalt der Morphologie in das Metall zu überführen. Dies stellt einen bemerkenswerten Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik dar. So können sehr enge Verteilungen sphärischer Agglomerate mit einem  $D_{50}$ -Wert, bestimmt mittels MasterSizer, ASTM B 822, im Bereich zwischen  $10$  und  $80 \mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen  $20$  und  $40 \mu\text{m}$ , erhalten werden. Derartige Ventilm Metallpulver oder Ventilm Metallsboxide weisen vergleichbare Oberflächen und Kapazitäten zu den bislang bekannten, hochkapazitiven Pulvern auf. Im Gegensatz zu diesen bleibt die Fließfähigkeit erhalten. Durch die homogene Korngrößenverteilung und vergleichsweise geringe Agglomeratgröße wird eine gleichmäßige Packungsdichte in der Anode und somit eine Verbesserung der Qualität und der Ausbeute beim Verwender erzielt. Darüber hinaus kann auch die Sekundärstruktur so eingestellt werden, dass eine gute Imprägnierbarkeit des Agglomerats auch bei sehr feiner Primärstruktur erhalten bleibt. Die dazu nötige Porenstruktur besitzt eine bimodale Verteilung, die feinere entspricht der Primärstruktur, das Maximum im größeren Bereich entspricht der Sekundärstruktur und gewährleistet eine gute Imprägnierbarkeit des Anodenkörpers mit der Gegenelektrode, beispielsweise Braunstein oder ein leitfähiges Polymer. Das Maximum der Poren der Sekundärstruktur liegt dabei beispielsweise zwischen  $0,5$ – $5 \mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen  $0,7$ – $2 \mu\text{m}$ .

[0020] Die oben beschriebenen, vielfältigen Anforderungen sind nicht mit einem einzigen Pulver zu erfüllen, sondern erfordern eine Palette an Pulvermorphologien. Die benötigten Morphologien schon im Oxid vor der Reduktion vorzubilden und zu stabilisieren stellt eine Vereinfachung der bekannten Verfahren dar und bietet wesentliche Vorteile. So sind z. B. Fasern aus Oxiden der Ventilm Metalle sehr viel weniger aufwendig herzustellen als die entsprechenden Metallfasern und für viele Oxide oder deren Mischungen sogar zu kaufen. Auch ist die Herstellung von Geweben aus Oxidfasern einfacher als die Herstellung von Metallgeweben. Besonders einfach sind Mischungen der Oxide herzustellen. Diese können auf atomarer Ebene durch Copräzipitation oder Sol-Gel-Verfahren, oder makroskopisch durch einfaches Mahlen und Mischen der, im Gegensatz zu den dazugehörigen Metallen weniger duktilen Oxide erhalten werden. Auch die Reinheiten der durch nasschemische Verfahren hergestellten Oxide, sowie gezielte Dotierungen auf atomarer Ebene sind im Oxid einfacher zu kontrollieren als im Metall.

[0021] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Ventilm Metallpulver, besonders eines der 4.–6. Nebengruppe des Periodensystems und dort Tantal und Niob, sowie deren Legierungen oder deren Suboxide im Besonderen, erhalten, wobei die gewünschte Morphologie schon im Oxid vorgebildet und das Oxid durch Reduktion, bevorzugt durch Reduktion unter Verwendung gasförmiger Reduktionsmittel, insbesondere bevorzugt durch Magnesiumdampfreaktion

in das Metall überführt wird. Dies geschieht unter Erhalt der im Oxid vorgebildeten Morphologie.

[0022] Zur Herstellung der gewünschten Oxidmorphologien können Oxide verschiedener Ventilmetalle oder Mischungen zweier oder mehrerer Oxide in beliebigem Verhältnis mit oder ohne Dotierungen eingesetzt werden. Bevorzugt wird  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oder  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oder deren Mischungen untereinander oder mit anderen Ventilmetallen verwendet. Die Herstellung der Oxide erfolgt nach bekannten Verfahren. So werden Tantal- und Niobpentoxid ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) oder deren Mischungen durch Hydrolyse oder Verbrennung von Tantalverbindungen oder Niobverbindungen oder deren Mischungen, bevorzugt aber durch Fällung von Heptafluorotantal säure ( $\text{H}_2\text{TaF}_7$ ) und Heptafluoroniobsäure ( $\text{H}_2\text{NbF}_7$ ) oder deren Mischungen aus flusssäurer Lösung mittels Basen, insbesondere Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), als Tantsäure  $\text{Ta}(\text{OH})_5$  oder Niobsäure  $\text{Nb}(\text{OH})_5$  oder deren Mischungen und anschließender Temperaturbehandlung hergestellt. Die gewünschte Morphologie kann sowohl durch gezielte Wahl der Fällbedingungen als auch im späteren Verlauf des Prozesses im Hydroxid oder im Oxid eingestellt werden. Bei gleichzeitiger Dosierung der Heptafluorosaure und Ammoniak können so beispielsweise in einem kontinuierlichen Prozess sphärische Agglomerate mit uniformer Teilchengrößenverteilung im Bereich 10–80  $\mu\text{m}$  und definierter Porengrößenverteilung erhalten werden. Die Agglomerateigenschaften sind hierbei von den Konzentrationen der Ausgangslösungen, der Verweilzeit im Reaktionsgefäß und dem pH-Wert abhängig. So wird der Fällprozess zur kontinuierlichen Herstellung sphärischer Agglomerate mit Konzentrationen der Heptafluorosauren von Tantal oder Niob oder deren Mischungen zwischen 10 und 300 g/l, bevorzugt aber mit 50–200 g/l, mit  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen von 1–20 Gew.-%, bevorzugt aber mit 3–9 Gew.-%, einer mittleren Verweilzeit der gefällten Agglomerate zwischen 0,25 und 24 h, bevorzugt aber zwischen 30 min und 3 h, und einem pH-Wert bei der Temperatur des Fällprozesses zwischen 7 und 12, bevorzugt aber zwischen 7,3–8,3 geführt. Auch bei der Wahl davon abweichender Fällbedingungen kann z. B. durch Sprühtrocknung eine gezielte sphärische Morphologie erhalten werden.

[0023] Die gewünschte Reinheit wird durch, falls nötig mehrfache, Aufreinigung der Heptafluorosauren von Tantal und Niob oder deren Mischungen erreicht. Verunreinigungen können so bei Bedarf bis in den ppb-Bereich reduziert werden.

[0024] Die so erhaltenen Hydroxide werden getrocknet und kalziniert. Falls nötig schließt sich eine mechanische Bearbeitung wie Sieben, Brechen, Mahlen oder Agglomerieren an. Die Agglomeratstruktur wird durch eine Hochtemperaturbehandlung, bevorzugt im Temperaturbereich > 1000°C, insbesondere bevorzugt nahe dem Schmelzpunkt der Oxide stabilisiert. Dadurch können Sinterbrücken zwischen den Primärkörnern verstärkt und die Porenstruktur gezielt variiert werden. Dabei bestimmt die eingestellte Kristallitgröße des Oxids die Sekundärstruktur des hergestellten Ventilmetallpulvers, die äußere Form des Oxidpartikels/Agglomerats die Tertiärstruktur.

[0025] Nach der Hochtemperaturbehandlung kann sich wiederum eine mechanische Bearbeitung wie Sieben, Brechen oder Mahlen anschließen. Eventuell eingetragene Verunreinigungen wie Kohlenstoff können über eine Nachglühung an Luft, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 800–1200°C entfernt werden.

[0026] Die so hergestellten Oxide mit definierter Morphologie werden anschließend durch Reduktion in das Metall überführt.

[0027] Bevorzugt wird die Reduktion wie in

WO 00/67936 A1 oder EP 997 542 A1 beschrieben durchgeführt. Dazu wird das Oxid entweder in einer zweistufigen Reduktion mit flüssigem Magnesium und gasförmigen Magnesium oder in einer einstufigen Reduktion mit gasförmigen Magnesium umgesetzt. Die Primärstruktur des Metallpulvers kann über die Reduktionsbedingungen, sowie dem Fachmann bekannte nachgeschaltete Schritte wie Vakuum-Hochtemperaturagglomeration oder Desoxidation eingestellt werden.

[0028] Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Ventilmetallpulver kann nach der Herstellung auf bekannte Weise nachbehandelt werden. Soll das Ventilmetallpulver beispielsweise zur Herstellung von Kondensatoren eingesetzt werden, so kann es vorteilhaft sein, das Ventilmetallpulver einer Agglomeration im Hochvakuum, beispielsweise bei einer Temperatur von 1350°C zu unterziehen. Vorzugsweise erfolgt in diesem Fall anschließend eine Dotierung mit Phosphor durch Behandlung mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , eine Desoxidation mit Magnesium, wobei vorzugsweise die 1,5fache stöchiometrische Menge an Magnesium bezogen auf den Sauerstoffgehalt im agglomierten Primärpulver eingesetzt wird, eine Waschung mit einer Mineralsäure, beispielsweise verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und abschließend ein Trocknen und Sieben < 300  $\mu\text{m}$ .

[0029] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliche Ventilmetallpulver, deren Sekundärstruktur und Tertiärstruktur bestimmt ist durch die Morphologie des Precursors.

[0030] Gegenstand der Erfindung sind auch Ventilmetallpulver bestehend aus sphärischen Agglomeraten, mit einem  $D_{50}$ -Wert, bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 von 10–80  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 20–40  $\mu\text{m}$ , wobei das Ventilmetallpulver frei durch einen Hall-Flow Trichter (ASTM B 212 bzw. B 417) mit einem Durchmesser der Trichteröffnung von 2/10 inch, bevorzugt 1/10 inch fließt.

[0031] Die erfindungsgemäßen Ventilmetallpulver weisen vorzugsweise eine enge Korngrößenverteilung auf. Der  $D_{90}$ -Wert, bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822, entspricht vorzugsweise maximal dem 1,5fachen  $D_{50}$ -Wert, bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822, besonders bevorzugt maximal dem 1,3fachen  $D_{50}$ -Wert.

[0032] Der  $D_{10}$ -Wert, bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822, ist vorzugsweise größer 5  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt größer 10  $\mu\text{m}$ .

[0033] Vorzugsweise handelt es sich bei dem Ventilmetall um Tantal, Niob oder deren Legierungen.

[0034] Die erfindungsgemäßen Ventilmetallpulver zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass daraus hergestellte Anodenkörper eine bimodale Porenverteilung aufweisen, wobei das kleinere Maximum der Porenverteilung der Primärstruktur des Ventilmetallpulvers entspricht, das größere Maximum der Porenverteilung der Sekundärstruktur. Dadurch wird eine gute Imprägnierbarkeit des Anodenkörpers mit der Gegenelektrode ermöglicht.

[0035] Bevorzugt sind Ventilmetallpulver, die die Herstellung von Anodenkörpern einer bimodalen Porenverteilung erlauben, wobei das größere Maximum der Porenverteilung, bestimmt mittels Quecksilberporosimetrie, zwischen 0,5–5  $\mu\text{m}$  liegt, bevorzugt zwischen 0,7–2  $\mu\text{m}$ .

[0036] Die erfindungsgemäßen Ventilmetallpulver lassen sich vielseitig einsetzen. Vorzugsweise werden sie zur Herstellung von Festelektrolytkondensatoren verwendet, insbesondere bevorzugt zur Herstellung von Festelektrolytkondensatoren, welche Kapazitäten > 50 000 C/Vg aufweisen. Dazu werden die Ventilmetallpulver zu Anodenkörpern verpresst, die sich durch besondere Homogenität, d. h. eine gleichmäßige Pressdichteverteilung auszeichnen.

[0037] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Bei-

spielen näher erläutert, wobei die Beispiele das Verständnis des erfindungsgemäßen Prinzips erleichtern sollen, und nicht als Einschränkung desselben zu verstehen sind.

#### Beispiele

[0038] Die in den folgenden Beispielen hergestellten Metalloxidpulver bzw. Metallpulver wurden wie in den Beispielen angegeben hinsichtlich verschiedener chemischer und physikalischer Eigenschaften untersucht. Soweit nicht anders vermerkt, wurde dabei wie folgt vorgegangen:

Die chemische Zusammensetzung wurde mittels herkömmlicher Analyseautomaten ermittelt.

[0039] Der Glühverlust wurde gravimetrisch durch Differenzwägung bestimmt. Die Temperatur, bei der der Glühverlust ermittelt wurde, ist bei den einzelnen Beispielen angegeben. Die angegebenen Klopfdichten wurden nach ASTM B 527, die Korngrößenverteilung ( $D_{10}$ -,  $D_{50}$ - und  $D_{90}$ -Werte) mittels Laserbeugung unter Verwendung eines MasterSizer  $S_{\mu}$  der Firma MALVERN (ASTM B 822), die Siebanalyse nach ASTM B 214 und die spezifische Oberfläche nach dem bekannten Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren) bestimmt. Die Schüttdichte wurde an einem Scott-Volumeter (ASTM B 329), der mittlere Korndurchmesser mittels Fisher Sub Sieve Sizer (FSSS, ASTM B 330) und die Fließfähigkeit mittels Hall Flow Messungen unter Verwendung eines  $1/10^{\circ}$ -Trichters (ASTM B 213) ermittelt. Die Pressfestigkeit wurde an einem Pulverpressling (5,1 mm Länge, 5,1 mm Durchmesser, Pressdichte  $5,0 \text{ g/cm}^3$ ) mit einem Chatillon Kraftmesser bestimmt. Bei den Prozentangaben handelt es sich, sofern nicht anders angegeben um Gewichtsprozent.

#### Beispiel 1

Reduktion von sphäroidem  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  in hochreiner Qualität (LT-Qualität) zu sphäroidem Ta-Pulver analoger Morphologie

##### a) Herstellung des sphärischen Hydroxidprecursors

[0040] Unter Vorlage von 300 l deionisiertem  $\text{H}_2\text{O}$  wurden 6360 l  $\text{H}_2\text{TaF}_7$ -Lösung mit einer Konzentration an Ta, berechnet als  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  von 80–120 g/l (metallische Verunreinigungen < 5 mg/l je Element) kontinuierlich mit 5655 l einer wässrigen  $\text{NH}_3$ -Lösung reinst (6%ig) so gefällt, dass der pH-Wert  $7,6 \pm 0,4$  betrug. Die Temperatur betrug 35–40°C. Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfilternutsche abgepresst, erst mit einer wässrigen  $\text{NH}_3$ -Lösung (3%ig) und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Danach wurde das feuchte Hydroxid 24 h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet.  
Analyse:  $\text{F}^- = 0,22\%$ .

##### b) Herstellung des Oxids

[0041] Das unter a) hergestellte, sphärische Tantalhydroxid wurde in Schalen gefüllt und ca. 6 h bei 1270°C an Luft gegläht. Anschließend wurde das Produkt < 600  $\mu\text{m}$  abgesiebt.  
Ausbeute: 460 kg  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  < 600  $\mu\text{m}$  und 42 kg  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  > 600  $\mu\text{m}$ .

#### Chemische Analyse

Al	< 0.2 ppm
As	< 0.2 ppm

Ca	< 0.5 ppm
Co	< 0.05 ppm
Cr	< 0.05 ppm
Cu	< 0.1 ppm
5 F	< 2 ppm
Fe	1 ppm
K	< 0.2 ppm
Mo	< 0.1 ppm
Na	< 0.5 ppm
10 Nb	3 ppm
Ni	< 0.1 ppm
Si	2 ppm
Ti	< 0.1 ppm
V	< 0.05 ppm
15 Zr	< 0.05 ppm

#### Physikalische Analyse:

Glühverlust (1200°C/2 h): < 0.05%

Klopfdichte:  $2,8 \text{ g/cm}^3$

#### 20 Korngrößenverteilung:

$D_{10}$ : 5,51  $\mu\text{m}$

$D_{50}$ : 23,94  $\mu\text{m}$

$D_{90}$ : 40,00  $\mu\text{m}$

Siebanalyse: 97,1%; < 45  $\mu\text{m}$

#### 25 Spezifische Oberfläche: 0,41 $\text{cm}^2/\text{g}$

#### c) Stabilisierung des Oxids

[0042] 10 kg des Oxids wurden bei 1700°C unter Argon für 4 h gegläht. Das weiße Oxid wurde zerkleinert und kleiner 1000  $\mu\text{m}$  gesiebt.

#### d) Reduktion des sphärischen, stabilisierten Oxids zu Ta-Pulver

[0043] 1000 g des unter 1c) erzeugten stabilisierten Tantaloxids wurden auf ein in einer Ta-Schale befindliches Siebgewebe gelegt. Darunter wurden 300 g Magnesiumspäne gefüllt. Die Schale wurde verschlossen und in einer Retorte 6 h bei 950°C unter Argon reduziert. Nach dem Abkühlen wurde die Retorte langsam mit Luft belüftet um eine Passivierung der Metalloberflächen zu ermöglichen. Das Material wurde zur Zerkleinerung durch ein 1000  $\mu\text{m}$  Sieb gedrückt.

45 [0044] Das so erhaltene Reaktionsgut wurde in 12%iger Schwefelsäure ausgelaugt und mit deionisiertem Wasser neutral gewaschen. Das feuchte Pulver wurde anschließend bei 50°C 24 h getrocknet. Man erhielt 750 g Ta-Pulver.

#### 50 Eigenschaften des so erhaltenen Primärpulvers

Spezifische Oberfläche:  $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$

Schüttdichte:  $24,0 \text{ g/inch}^3$

Sauerstoff: 7680 ppm

#### e) Finishing zum Kondensatorpulver

[0045] Das so erhaltene Rohpulver wurde auf bekannte Weise wie ein klassisches Kondensatorpulver endgefertigt:

- Agglomeration bei 1350°C unter Hochvakuum
- P-Dotierung mit 100 ppm P mittels  $\text{H}_3\text{PO}_4$
- Desoxidation bei 920°C mit der 1,5fach stöchiometrischen Menge an Magnesium bezogen auf den Sauerstoffgehalt im agglomierten Primärpulver
- Waschung mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Trocknen und Sieben < 300  $\mu\text{m}$

[0046] Das so erhaltene Ta-Kondensatorpulver wies folgende Eigenschaften auf:

Physikalische Analyse:

Schüttdichte: 26,9 g/inch<sup>3</sup>

Mittlerer Korndurchmesser (FSSS): 2,26 µm

Pressfestigkeit: 8 kg

Spezifische Oberfläche: 1,2 m<sup>2</sup>/g

Fließfähigkeit: 26 s/25 g

Korngrößenverteilung:

D<sub>10</sub>: 13 µm

D<sub>50</sub>: 32 µm

D<sub>90</sub>: 210 µm

#### Siebanalyse

> 300 µm	0,0%
> 212 µm	2,8%
> 150 µm	3,3%
> 106 µm	2,0%
> 63 µm	1,9%
> 38 µm	7,8%
< 38 µm	82,6%

#### Chemische Analyse

C	24 ppm
H	99 ppm
Mg	15 ppm
N	625 ppm
O	3183 ppm
P	94 ppm
Na	< 0,5 ppm
K	< 0,5 ppm
Fe	9 ppm
Cr	< 2 ppm
Ni	< 3 ppm

#### Elektrischer Test

[0047] Das Pulver wurde mit einer Pressdichte von 5,75 g/cm<sup>3</sup> verpresst und bei 1400°C unter Hochvakuum gesintert. Das so erhaltene Pellet wurde in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> einer Leitfähigkeit von 4300 µS bei 30 V anodisch oxidiert (formiert). Der Reststrom der Anode wurde in dem gleichen Elektrolyt gemessen, die Kapazität in 18%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Sinterdichte: 6,3 g/cm<sup>3</sup>

Spez. Kapazität: 44828 µFV/g

Reststrom: 0,32 nA/µFV

#### Beispiel 2

Reduktion von sphäroidem Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in reiner Qualität (HPO-Qualität) zu sphäroidem Ta-Pulver analoger Morphologie

##### a) Herstellung des sphärischen Hydroxidprecursors

[0048] Unter Vorlage von 10 l deionisiertem H<sub>2</sub>O wurden 90 l H<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>-Lösung mit einer Konzentration an Tantal von ca. 170 g/l, berechnet als Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ca. 20 mg/l Sb und 2 mg/l Nb) kontinuierlich mit 70 l wässriger NH<sub>3</sub>-Lösung reinst (6%ig) so gefällt, dass der pH-Wert 7,6 ± 0,4 betrug. Die Temperatur betrug 35–40°C. Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfilternutsche abgepresst, erst mit 330 l wässriger NH<sub>3</sub>-Lösung (3%ig) und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Danach wurde das feuchte Hydroxid 24 h bei 100°C im Trockenschrank ge-

trocknet.

##### b) Herstellung des Oxids

5 [0049] Das unter a) hergestellte, sphärische Tantalhydroxid wurde in Schalen gefüllt und ca. 2 h bei 1270°C an Luft geglüht. Anschließend wurde das Produkt < 600 µm abgesiebt.

Ausbeute: 1,5 kg Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 600 µm.

10

#### Chemische Analyse

Al	< 0.2 ppm
As	3 ppm
15 Ca	0.8 ppm
Co	< 0.05 ppm
Cr	0.4 ppm
Cu	0.2 ppm
F	< 2 ppm
20 Fe	4 ppm
K	0.4 ppm
Mo	< 0.1 ppm
Na	0.5 ppm
Nb	14 ppm
25 Ni	< 0.1 ppm
Sb	110 ppm
Si	6 ppm
Ti	0.2 ppm
V	< 0.05 ppm
30 Zr	< 0.05 ppm

Physikalische Analyse:

Glühverlust (1200°C/2 h): 0.09%

35 Klopfdichte: 2,6 g/cm<sup>3</sup>

Korngrößenverteilung:

D<sub>10</sub>: 2,50 µm

D<sub>50</sub>: 38,09 µm

D<sub>90</sub>: 68,50 µm

40 Siebanalyse:

55,5% < 45 µm

38,7% < 90 µm

Spezifische Oberfläche: 0,58 g/cm<sup>2</sup>

##### c) Stabilisierung des Oxids

[0050] 2 kg des Oxids wurden bei 1600°C unter Luft für 10 h geglüht. Das dabei erhaltene weiße Oxid wurde zerkleinert und kleiner 1000 µm gesiebt.

50 [0051] Fig. 1 zeigt eine mittels Raster-Elektronenmikroskop erzeugte Abbildung (REM-Abbildung) des Oxids.

##### d) Reduktion des sphärischen, stabilisierten Oxids zu Ta-Pulver

[0052] 400 g des unter 2c) erzeugten stabilisierten Tantaloxids wurden auf ein in einer Ta-Schale befindliches Siebge-  
webe gelegt. Darunter wurden 120 g Magnesiumspäne gefüllt. Die Schale wurde verschlossen und in einer Retorte 6 h bei 920°C unter Argon reduziert. Nach dem Abkühlen wurde die Retorte langsam mit Luft belüftet um eine Passivierung der Metalloberflächen zu ermöglichen. Das Material wurde zur Zerkleinerung durch ein 1000 µm Sieb gedrückt.

65 [0053] Das so erhaltene Reaktionsgut wurde in 12%iger Schwefelsäure ausgelaugt und mit deionisiertem Wasser neutral gewaschen. Das feuchte Pulver wurde anschließend bei 50°C 24 h getrocknet. Man erhielt 290 g Ta-Pulver.

Eigenschaften des so erhaltenen Primärpulvers

Spezifische Oberfläche: 2,8 m<sup>2</sup>/g

Schüttdichte: 23,5 g/inch<sup>3</sup>

Sauerstoff: 8960 ppm

[0054] Fig. 2 zeigt eine REM-Abbildung des Tantalpulvers. Der Vergleich mit Fig. 1 zeigt, dass bei der Reduktion des stabilisierten Oxids die Morphologie erhalten blieb.

#### e) Finishing zum Kondensatorpulver

[0055] Das so erhaltene Rohpulver wurde wie ein klassisches Kondensatorpulver endgefertigt:

- Agglomeration bei 1120°C unter Hochvakuum
- P-Dotierung mit 150 ppm P mittels H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- Desoxidation bei 850°C mit der 1,5fachen stöchiometrischen Menge Magnesium bezogen auf den Sauerstoffgehalt des agglomierten Primärpulvers
- Waschung mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Trocknen und Sieben < 300 µm

[0056] Das so erhaltene Ta-Kondensatorpulver hatte folgende Eigenschaften:

Physikalische Analyse:

Schüttdichte: 25 g/inch<sup>3</sup>

Mittlerer Korndurchmesser (FSSS): 1,76 µm

Pressfestigkeit: 4,4 kg

Spezifische Oberfläche: 2,0 m<sup>2</sup>

Fließfähigkeit: 32 s/25 g

Korngrößenverteilung: D<sub>10</sub>: 31 µm

D<sub>90</sub>: 175 µm

#### Siebanalyse

> 300 µm	0,4%
> 212 µm	1,4%
> 150 µm	2,2%
> 106 µm	1,4%
> 63 µm	2,4%
> 38 µm	2,0%
< 38 µm	90,2%

#### Chemische Analyse

C	18 ppm
H	156 ppm
Mg	15 ppm
N	1244 ppm
O	5392 ppm
P	130 ppm
Na	< 0,5 ppm
K	< 0,5 ppm
Fe	26 ppm
Cr	3 ppm
Ni	< 3 ppm

#### Elektrischer Test

[0057] Das Pulver wurde mit einer Pressdichte von 5,0 g/cm<sup>3</sup> verpresst und bei 1260°C unter Hochvakuum gesintert. Das so erhaltene Pellet wurde in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> einer Leitfähigkeit von 4300 µS bei 30 V anodisch oxidiert (formiert). Der Reststrom der Anode wurde in dem gleichen Elektrolyt gemessen, die Kapazität in 18%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Sinterdichte: 4,5 g/cm<sup>3</sup>

Spez. Kapazität: 94570 µFV/g

Reststrom: 0,72 nA/µFV

#### Beispiel 3

Reduktion von sphäroidem Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu sphäroidem Nb-Pulver analoger Morphologie

#### a) Herstellung des sphärischen Hydroxidprecursors

[0058] 4000 l H<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>-Lösung mit einer Konzentration an Nb von ca. 125 g/l, berechnet als Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden kontinuierlich mit 10 980 l wässriger NH<sub>3</sub>-Lösung reinst (6%ig) so gefällt, dass der pH-Wert 7,6 ± 0,4 betrug. Die Temperatur betrug 35–40°C. Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfilternutsche abgepresst, erst mit 4400 l wässriger NH<sub>3</sub>-Lösung (3%ig) und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Danach wurde das feuchte Hydroxid 24 h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Analyse: F<sup>-</sup> < 0,1%.

#### b) Herstellung des Oxids

[0059] Das unter a) hergestellte, sphärische Niobhydroxid wurde in Schalen gefüllt und ca. 4 h bei 1270°C an Luft gegläht. Ausbeute: 502 kg Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### Chemische Analyse

Al	< 1 ppm
As	< 1 ppm
Ca	< 1 ppm
Co	< 0,1 ppm
Cr	< 0,3 ppm
Cu	0,3 ppm
F	2 ppm
Fe	4 ppm
K	3 ppm
Mo	< 0,3 ppm
Na	2 ppm
Ni	0,8 ppm
Si	7 ppm
Ta	20 ppm
Ti	< 1 ppm
V	< 1 ppm
Zr	< 0,5 ppm

50

Physikalische Analyse:

Glühverlust (1200°C/2 h): < 0,05%

Klopfichte: 1,5 g/cm<sup>3</sup>

Korngrößenverteilung:

55 D<sub>10</sub>: 6,55 µm

D<sub>50</sub>: 20,50 µm

D<sub>90</sub>: 34,94 µm

Siebanalyse: 97,5%; < 45 µm

Spezifische Oberfläche: 0,45 cm<sup>2</sup>/g

60

#### c) Stabilisierung des Oxids

[0060] 21 kg des unter 3b) hergestellten Nioboxids wurden bei 1400°C unter Wasserstoff für 4 h gegläht. Das schwarze Produkt wurde zerkleinert und kleiner 300 µm gesiebt.

Eigenschaften des so erhaltenen teilreduzierten Oxids:

Sauerstoff: 27,0%



Kohlenstoff: < 10 ppm  
 $\Sigma$  (Fe, Cr, Ni): < 10 ppm  
 Spezifische Oberfläche: 0.12 m<sup>2</sup>/g  
 Korngrößenverteilung:  
 D<sub>10</sub>: 16,4 µm  
 D<sub>50</sub>: 34,6 µm  
 D<sub>90</sub>: 07 µm

d) Reduktion des sphärischen, stabilisierten Oxids zu Nb-Pulver

[0061] Je 500 g des unter 3c) erzeugten stabilisierten, anreduzierten Nioboxids wurden jeweils auf ein in einer Nb-Schale befindliches Siebgewebe gelegt. Darunter wurden je 267 g Magnesiumspäne gefüllt. Die Schalen wurden verschlossen und in einer Retorte 6 h bei 975°C unter Argon reduziert. Nach dem Abkühlen wurde die Retorte langsam mit Luft belüftet um eine Passivierung der Metalloberflächen zu ermöglichen. Das Material wurde zur Zerkleinerung durch ein 300 µm Sieb gedrückt.

[0062] Das so erhaltene Reaktionsgut wurde in 8%iger Schwefelsäure ausgelaugt und mit deionisiertem Wasser neutral gewaschen. Das feuchte Pulver wurde anschließend bei 50°C 24 h getrocknet. Man erhielt 579 g Nb-Pulver.

Eigenschaften des so erhaltenen Niobpulvers:

Spezifische Oberfläche: 4,7 m<sup>2</sup>/g  
 Schüttdichte: 14,2 g/inch<sup>3</sup>  
 Sauerstoff: 16100 ppm  
 Mittlerer Korndurchmesser (FSSS): 3,0 µm  
 Pressfestigkeit: 1,4 kg  
 Fließfähigkeit: 42 s/25 g  
 Korngrößenverteilung:  
 D<sub>10</sub>: 17 µm  
 D<sub>50</sub>: 32 µm  
 D<sub>90</sub>: 56 µm

Siebanalyse

> 300 µm	0,0%
> 212 µm	0,2%
> 150 µm	0,2%
> 106 µm	0,4%
> 63 µm	1,1%
> 38 µm	14,0%
< 38 µm	84,1%

Chemische Analyse

C	27 ppm
H	436 ppm
Mg	330 ppm
N	300 ppm
O	16 100 ppm
P	< 5 ppm
Na	2 ppm
K	2 ppm
Fe	8 ppm
Cr	< 2 ppm
Ni	< 2 ppm
F	< 2 ppm

Elektrischer Test

[0063] Aus dem so hergestellten Pulver wurden Kondensatoranoden hergestellt und von diesen die spezifische Kapazität und der Reststrom gemessen. Dazu wurde das Pulver

mit einer Pressdichte von 3,14 g/cm<sup>3</sup> verpresst und bei 1170°C für 20 Minuten unter Hochvakuum gesintert. Das so erhaltene Pellet wurde in 0,1%iger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> einer Leitfähigkeit von 3100 µS/cm bei 40 V und einem Formierstrom von 200 mA/g für 2 h bei einer Temperatur von 80°C anodisch oxidiert (formiert). Der Reststrom der Anode wurde in 18%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei einer Temperatur von 23°C, einer Ladezeit von 2 Minuten und einer Spannung von 28 V (70% der Formierspannung) gemessen, die Kapazität in 18%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei einer Temperatur von 23°C und einer Frequenz von 120 Hz.

Sinterdichte: 3,14 g/cm<sup>3</sup>

Spez. Kapazität: 156 449 µFV/g

Reststrom: 0,18 nA/µFV

Beispiel 4

Reduktion von faserförmigem Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu faserförmigem Ta-Pulver analoger Morphologie

a) Oxidprecursor

[0064] Es wurde ein kommerziell erhältlicher faserförmiger Oxidprecursor der Fa. Zircar eingesetzt.

b) Stabilisierung des Oxids

[0065] 500 g des Oxids wurden bei 1650°C unter Stickstoff für 3 h gegläht. Anschließend wurde das Oxid zur Entfernung von Kohlenstoffverunreinigungen bei 1000°C an Luft nachgeglaht. Das so stabilisierte weiße Oxid wurde zerkleinert und kleiner 1000 µm gesiebt.

[0066] Fig. 3 zeigt eine REM-Abbildung des stabilisierten Oxids. Es ist deutlich eine faserartige Morphologie zu erkennen.

c) Reduktion des faserförmigen, stabilisierten Oxids zu Ta-Pulver

[0067] 200 g des unter 4b) erzeugten stabilisierten Tantaloxids wurden auf ein in einer Ta-Schale befindliches Siebgewebe gelegt. Darunter wurden 60 g Magnesiumspäne gefüllt. Die Schale wurde verschlossen und in einer Retorte 8 h bei 950°C unter Argon reduziert. Nach dem Abkühlen wurde die Retorte langsam mit Luft belüftet um eine Passivierung der Metalloberflächen zu ermöglichen. Das Material wurde zur Zerkleinerung durch ein 1000 µm Sieb gedrückt.

[0068] Das so erhaltene Reaktionsgut wurde in 12%iger Schwefelsäure ausgelaugt und mit deionisiertem Wasser neutral gewaschen. Das feuchte Pulver wurde anschließend bei 50°C 24 h getrocknet. Man erhielt 140 g Ta-Pulver.

Eigenschaften des so erhaltenen Primärpulvers:

Spezifische Oberfläche: 2,2 m<sup>2</sup>/g

Schüttdichte: 20,0 g/inch<sup>3</sup>

Sauerstoff: 7520 ppm

[0069] Fig. 4 zeigt eine REM-Abbildung des erhaltenen Tantalpulvers. Der Vergleich mit Fig. 3 zeigt, dass bei der Reduktion des stabilisierten Oxids die faserförmige Morphologie erhalten blieb.

## Beispiel 5

Reduktion von plättchenförmigem Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu plättchenförmigem Ta-Pulver analoger Morphologie

## a) Herstellung des plättchenförmigen Hydroxidprecursors

[0070] 250 ml eines Gemisches aus gleichen Volumenanteilen Tantalhydroxid (Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>) und Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) wurden gleichmäßig auf eine glatte Oberfläche aus Polypropylen aufgetropft und unter Luftzufuhr bei Raumtemperatur getrocknet.

## b) Herstellung des Oxids

[0071] Das unter a) hergestellte, plättchenförmige Tantalhydroxid wurde in Schalen gefüllt und ca. 3 h bei 700°C an Luft geblüht.

Ausbeute: ca. 100 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Spezifische Oberfläche: 4,67 g/cm<sup>2</sup>

## c) Stabilisierung des Oxids

[0072] 500 g des Oxids wurden bei 1650°C unter Stickstoff für 3 h geblüht. Anschließend wurde das Oxid zur Entfernung von Kohlenstoffverunreinigungen bei 1000°C an Luft nachgeblüht. Das so stabilisierte weiße Oxid wurde zerkleinert und kleiner 1000 µm gesiebt.

[0073] Fig. 5 zeigt eine REM-Abbildung des stabilisierten Oxids. Die plättchenförmige Morphologie ist deutlich zu erkennen.

## d) Reduktion des plättchenförmigen, stabilisierten Oxids zu Ta-Pulver

[0074] 200 g des unter 5c) erzeugten stabilisierten Tantaloxids wurden auf ein in einer Ta-Schale befindliches Siebgelege gelegt. Darunter wurden 60 g Magnesiumspäne gefüllt. Die Schale wurde verschlossen und in einer Retorte 6 h bei 980°C unter Argon reduziert. Nach dem Abkühlen wurde die Retorte langsam mit Luft belüftet um eine Passivierung der Metalloberflächen zu ermöglichen. Das Material wurde zur Zerkleinerung durch ein 1000 µm Sieb gedrückt.

[0075] Das so erhaltene Reaktionsgut wurde in 12%iger Schwefelsäure ausgelaugt und mit deionisiertem Wasser neutral gewaschen. Das feuchte Pulver wurde anschließend bei 50°C 24 h getrocknet. Man erhielt 140 g Ta-Pulver.

Eigenschaften des so erhaltenen Primärpulvers:

Spezifische Oberfläche: 2,0 m<sup>2</sup>/g

Schüttdichte: 32,0 g/inch<sup>3</sup>

Sauerstoff: 6370 ppm

[0076] Fig. 6 zeigt eine REM-Abbildung des Tantalpulvers vor der Behandlung mit 12%iger Schwefelsäure. Der Vergleich mit Fig. 5 zeigt, dass bei der Reduktion des stabilisierten Oxids die plättchenförmige Morphologie erhalten blieb.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetailpulvers enthaltend die Schritte:

a) Herstellung eines Precursors gewünschter Morphologie,

b) Überführung des Precursors in ein Oxid des Ventilmetailmetalls,

c) Stabilisierung der Struktur des Oxids durch Temperaturbehandlung und

d) Reduktion des stabilisierten Oxids unter Erhalt der Morphologie.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stabilisierung der Struktur des Oxids gemäß Schritt c) bereits bei der Überführung des Precursors in das Oxid in Schritt b) erfolgt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Precursor bereits um ein Oxid handelt und somit Schritt b) entfällt.

4. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion des stabilisierten Oxids mittels gasförmiger Reduktionsmittel erfolgt.

5. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion des stabilisierten Oxids durch Umsetzung mit einem Erdalkalimetall oder Alkalimetall oder deren Gemischen erfolgt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als gasförmiges Reduktionsmittel Magnesiumdampf verwendet wird.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ventilmetail um eine Ventilmetaillegierung handelt.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ventilmetail um ein Ventilmetailsuboxid handelt.

9. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Precursor sphärische Agglomerate verwendet werden.

10. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Precursor faserartige Agglomerate oder Fasern oder daraus hergestellte Gewebe verwendet werden.

11. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Precursor plättchenförmige Agglomerate verwendet werden.

12. Ventilmetailpulver erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Sekundärstruktur und die Tertiärstruktur des Ventilmetailpulvers bestimmt ist durch die Morphologie des Precursors.

13. Ventilmetailpulver bestehend aus sphärischen Agglomeraten, dadurch gekennzeichnet, dass der D<sub>50</sub>-Wert, bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 10–80 µm, bevorzugt 20–40 µm beträgt und das Ventilmetailpulver frei durch einen Hall-Flow Trichter mit einem Durchmesser der Trichteröffnung von 2/10 inch, bevorzugt 1/10 inch fließt.

14. Ventilmetailpulver gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass der D<sub>90</sub>-Wert, bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 maximal dem 1,5fachen D<sub>50</sub>-Wert, bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822, bevorzugt maximal dem 1,3fachen D<sub>50</sub>-Wert entspricht.

15. Ventilmetailpulver gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass es einen D<sub>10</sub>-Wert, bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 größer 5 µm, bevorzugt größer 10 µm besitzt.

16. Ventilmetailpulver gemäß eines der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ventilmetail um Tantal, Niob oder deren Legierungen handelt.

17. Ventilmetailpulver gemäß einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass daraus hergestellte Anodenkörper eine bimodale Porenverteilung aufweisen, wobei das kleinere Maximum der Porenverteilung der Primärstruktur entspricht, das größere Maximum der Porenverteilung der Sekundärstruktur.

18. Ventilmetallpulver gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das größere Maximum der Porenverteilung, bestimmt mittels Quecksilberporosimetrie, zwischen 0,5–5 µm liegt, bevorzugt zwischen 0,7–2 µm.

5

19. Verwendung eines Ventilmetallpulvers gemäß eines der Ansprüche 12 bis 18 zur Herstellung von Festelektrolytkondensatoren.

20. Verwendung eines Ventilmetallpulvers gemäß eines der Ansprüche 12 bis 18 zur Herstellung von Festelektrolytkondensatoren, welche Kapazitäten > 50 000 CV/g aufweisen.

10

---

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

---

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

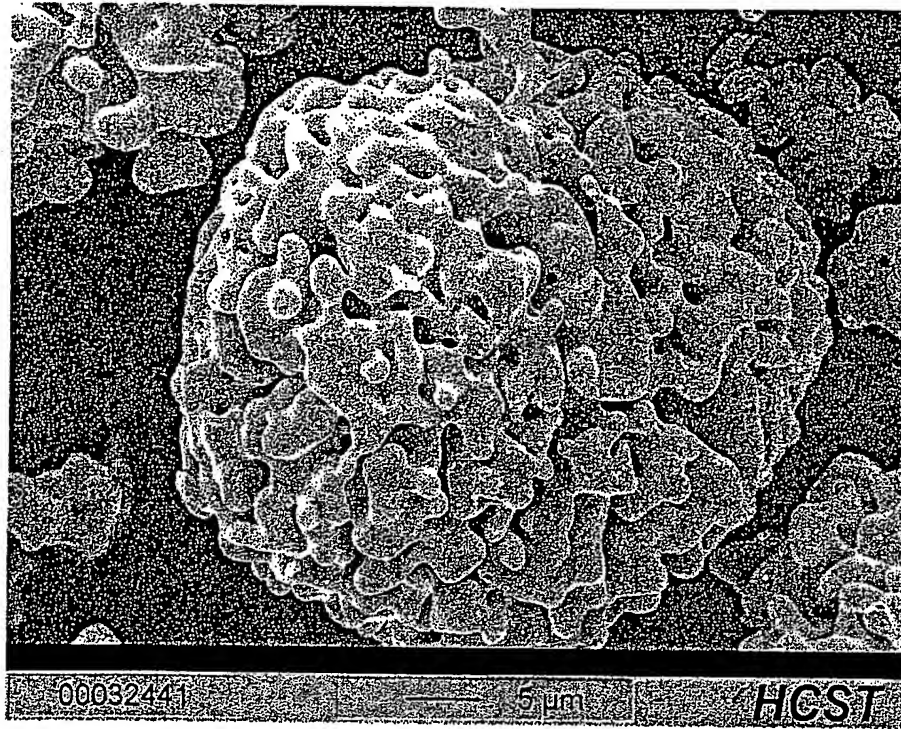


Fig. 1

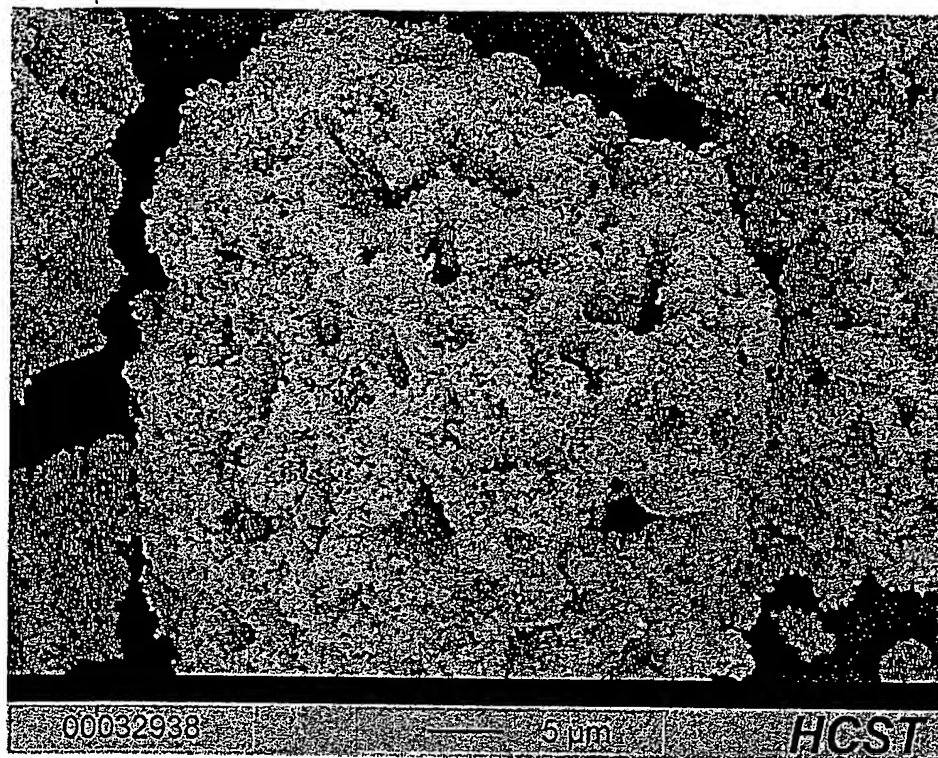
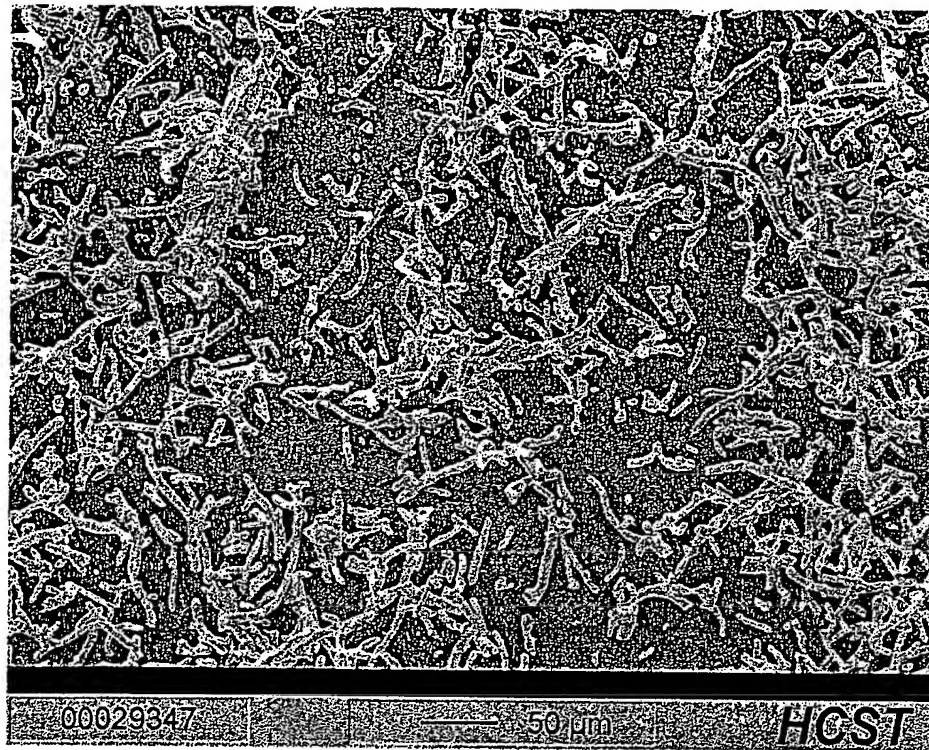
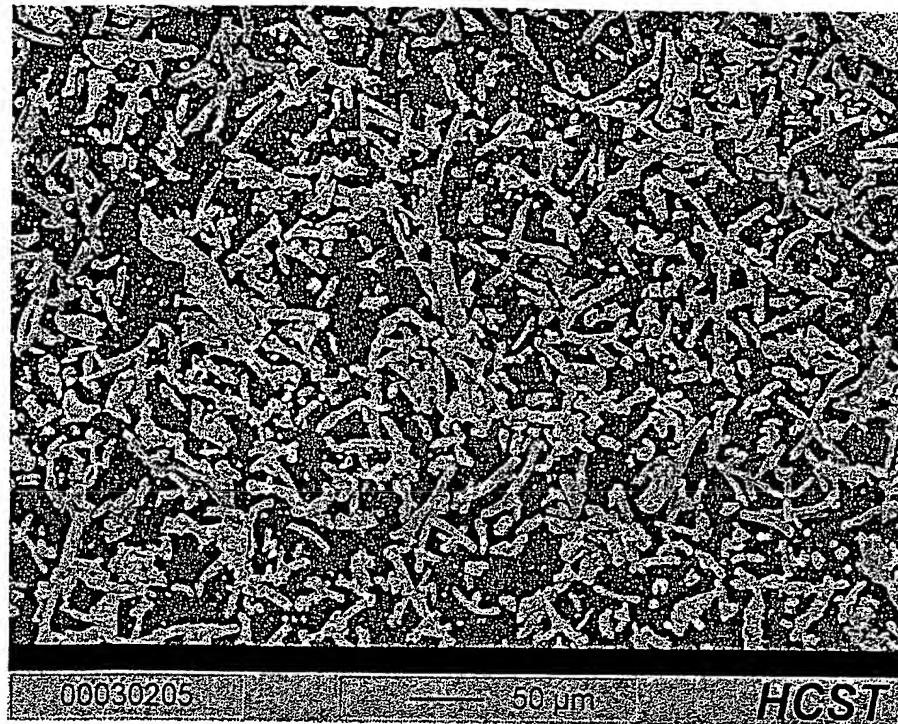


Fig. 2



**Fig. 3**

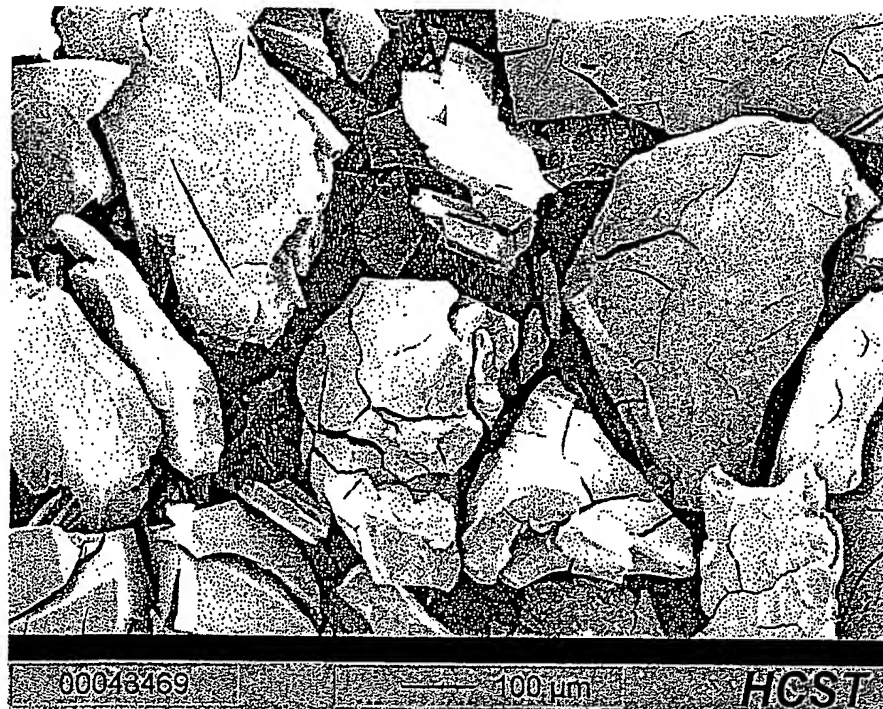


**Fig. 4**



Fig. 5





**Fig. 6**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**